

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): HIDAKA, Yasuaki et al.

Application No.:

Group: 0001

Filed: July 30, 2001

Examiner:

For: LAMINATE OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMER



LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

July 30, 2001  
2185-0560P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-230784	07/31/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

RAYMOND C. STEWART

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/sl

HIDAKA, Yasuaki et al.

July 30, 2001

BSKB, LLP

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

(703) 205-8000

2185-0660P

10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月31日

出願番号

Application Number:

特願2000-230784

出願人

Applicant(s):

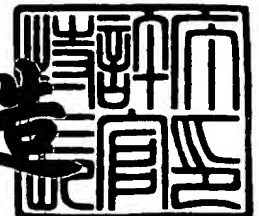
住友化学工業株式会社



2001年 5月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3042565

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P151851  
【提出日】 平成12年 7月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B29D 7/00  
B65D 31/00  
B65D 30/08  
C08L 67/00  
C08F 18/04

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 日高 康昌

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 山口 登造

【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100093285  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】  
【識別番号】 100094477  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 神野 直美  
【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体および容器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層と、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層とを含むことを特徴とする積層体。

【請求項 2】 エチレンービニルエステル共重合体けん化物が、エチレンービニルアルコール共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の積層体。

【請求項 3】 エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層の両面に、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層を備えることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層体。

【請求項 4】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層の一方の面に、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層を備え、他方の面に第一層を保護する第三層を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 5】 接着層を介して、第一層と第二層とが積層されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 6】 接着層が、ポリウレタン系接着剤および／またはエポキシ系接着剤により形成されてなることを特徴とする請求項 5 記載の積層体。

【請求項 7】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層と、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層とが、接着剤を介さずに積層されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 8】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層が、(a-1)液晶ポリエステルを連続相とし、(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物により形成されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 9】 液晶ポリエステル樹脂組成物が、(a-1)液晶ポリエステル 56.0 ～ 99.9 質量%、および(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する

官能基を含む共重合体 4 4 . 0 ~ 0 . 1 質量%を含有する材料を溶融混練して得た組成物であることを特徴とする請求項 8 記載の積層体。

【請求項 1 0】 (a - 2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体における該官能基が、オキサゾリル基、エポキシ基およびアミノ基からなる群より選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の積層体。

【請求項 1 1】 (a - 2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジルーテル単位 0 . 1 ~ 3 0 質量%を含有することを特徴とする請求項 8 ~ 1 0 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 1 2】 (a - 2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体が、エポキシ基を有する、ゴムおよび／または熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項 8 ~ 1 0 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 1 3】 (a - 1)液晶ポリエステルが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られたことを特徴とする請求項 8 ~ 1 2 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 1 4】 (a - 1)液晶ポリエステルが、2 種以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られたことを特徴とする請求項 8 ~ 1 2 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 1 5】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層がインフレーション成膜法により得られることを特徴とする請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 1 6】 請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の積層体を用いてなることを特徴とする包装材料用積層フィルム。

【請求項 1 7】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層の厚みが 1  $\mu$  m 以上 2 0  $\mu$  m 以下であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の包装材料用積層フィルム。

【請求項 1 8】 請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の積層体を用いてなることを特徴とする容器。

【請求項 1 9】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層の厚みが 1  $\mu$  m 以上 1 0 m m 以下であることを特徴とする請求項 1 8 記載の容器。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー層とエチレンービニルエステル共重合体けん化物層とを有し、ガスバリア性に優れ、しかも高湿度下でも高度なガスバリア性を有する積層体並びに該積層体を用いた包装材料用積層フィルムおよび容器に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

エチレンービニルエステル共重合体けん化物（例えば、エチレンービニルアルコール共重合体）は、非常に高い酸素バリア性を持つ樹脂として広く市場に受け入れられ、各種汎用フィルムとの積層体として、または各種汎用樹脂との多層成形品として使用されている。しかし、該樹脂の酸素バリア性は、湿度に大きく影響され、例えば 7 0 % R H を超えるような高湿度下では酸素バリア性が大きく低下することが知られている。そこで、高湿度下でも高い酸素バリア性を持つガスバリアフィルムが、市場から強く要望されていた。

一方、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー、例えば、液晶ポリエステルは、一般に溶融型液晶(サーモトロピック液晶)ポリマーと呼ばれ、強い分子間相互作用によって溶融状態で分子が配向することを特徴とするポリマーである。

液晶ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような芳香族ポリエステルと異なって分子が剛直なために溶融状態でも絡み合いを起こさず、分子鎖が流れ方向に著しく配向するので、高いガスバリア性を示す。しかし、わずかなせん断によっても溶融粘度が急に低下する挙動を示したり、温度上昇によって急激に溶融粘度が低下し、溶融時のメルトテンションが極端に低いといった挙動を示す。そのため、液晶ポリエステルは、溶融状態で形状を保つのが非常に難しく、さらに分子が配向していることで縦横の性能のバラ

ンスが取りにくく、極端な場合には分子配向方向に裂けてしまう傾向を有する。

【 0 0 0 3 】

従来のエチレンービニルアルコール共重合体の高湿度条件下での酸素バリア性の劣化を改善するために、エチレンービニルアルコール共重合体と液晶ポリエステルと特定のビスオキサゾリン系化合物からなる樹脂組成物が提案されているが（特開平 9 - 3 0 2 1 5 9 号公報）、いまだ実用に十分な性能を有してはいなかった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高湿度下においても高いガスバリア性を有し、かつ樹脂を用いてなる成形品の中では最高レベルのガスバリア性を有する積層体、並びに該積層体を用いてなる包装材料用積層フィルムおよび容器を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、〔 1 〕 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層と、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層とを含む積層体に係るものである。

また、本発明は、〔 2 〕 接着層を介して、第一層と第二層とが積層されてなる〔 1 〕 に記載の積層体に係るものである。

また、本発明は、〔 3 〕 上記積層体を用いてなる包装材料用積層フィルムおよび容器に係るものである。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

次に、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の積層体は、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層と、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層とを含むことを特徴とし、具体的には、第一層と第二層とが積層した積層体が挙げられる。

【 0 0 0 7 】

前記第一層、前記第二層、および該第一層と該第二層とが積層した積層体の高



湿度下でのガス透過度をそれぞれ測定した際、積層体のガス透過度の値が、第一層単独の値および第二層単独の値から通常理論的に算出される積層体のガス透過度の値よりもはるかに小さいことが観測された。

## 【 0 0 0 8 】

通常、積層体のガス透過度は、積層体を構成する各層のガス透過度の逆数の和の逆数として算出される。しかし、本発明の積層体においては、理由は詳らかではないが、驚くべきことにこのような理論値をはるかに下回るガス透過度を発現させることができた。

## 【 0 0 0 9 】

この効果は、エチレンービニルエステル共重合体けん化物からなる層の両面に液晶ポリマーからなる層を備えることで、より顕著に観測される。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の積層体において、第一層に含有される、熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーとしては、例えば、全芳香族系もしくは半芳香族系の、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリエステルアミド等や、これらを含む液晶性樹脂組成物等が挙げられる。

水蒸気バリア性の観点から、かかる液晶性ポリマーとして、好ましくはイミド結合やアミド結合を有さず、液晶ポリエステルまたは液晶ポリエステルを一成分として含む組成物等が好ましい。成形加工性や、得られるフィルムの性能の点から、(a-1)液晶ポリエステルの連続相とし、(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物がさらに好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

前記の(a-1)液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。具体的には、

- (1) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるもの、
- (2) 2 種以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの、
- (3) 芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとを反応させて得られるもの、

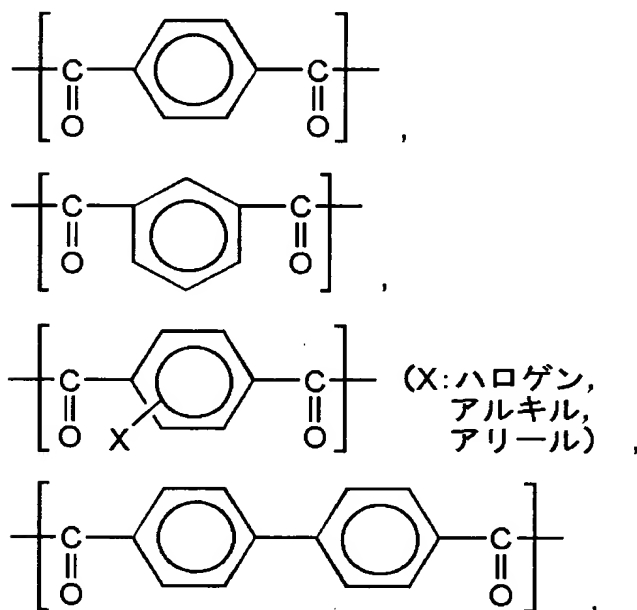
(4) ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの、などが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものが好ましい。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル誘導体を使用することもできる。

## 【0012】

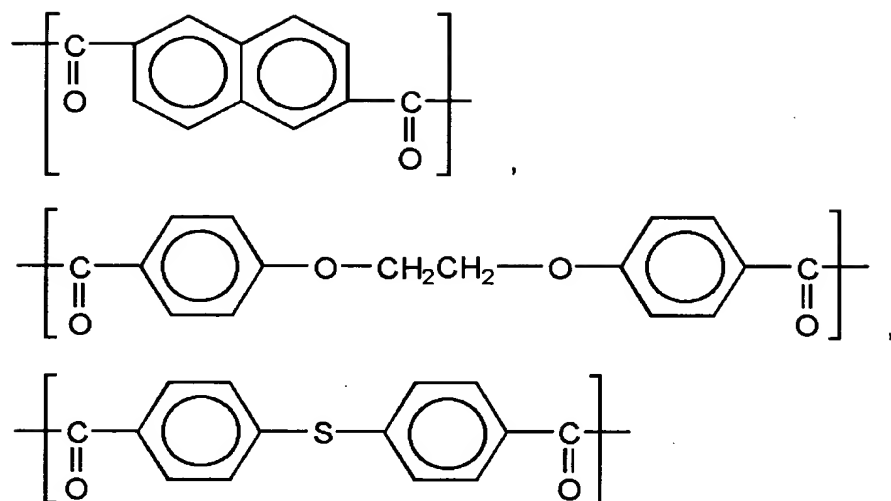
前記(a-1)液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては、下記構造式で示される、芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位、芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位、または芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位等が例示できるが、これらに限定されない。

## 【0013】

芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

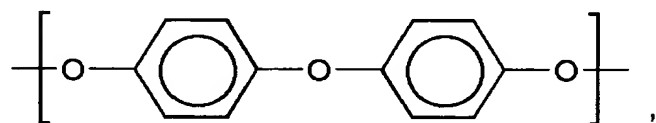
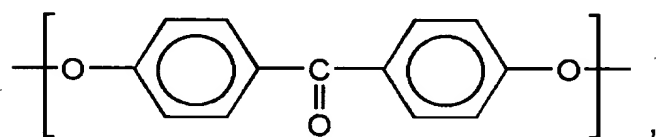
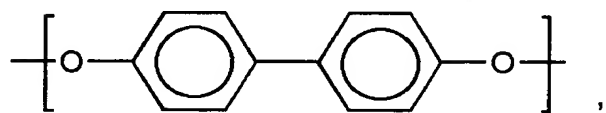
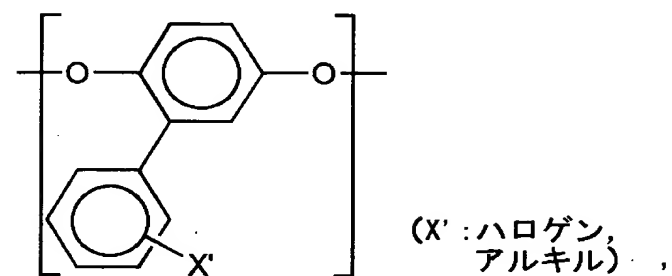
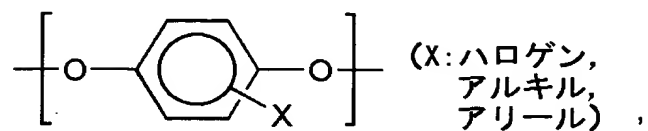
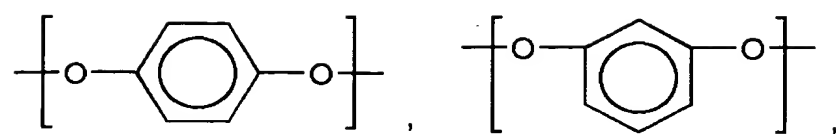


【 0 0 1 4 】

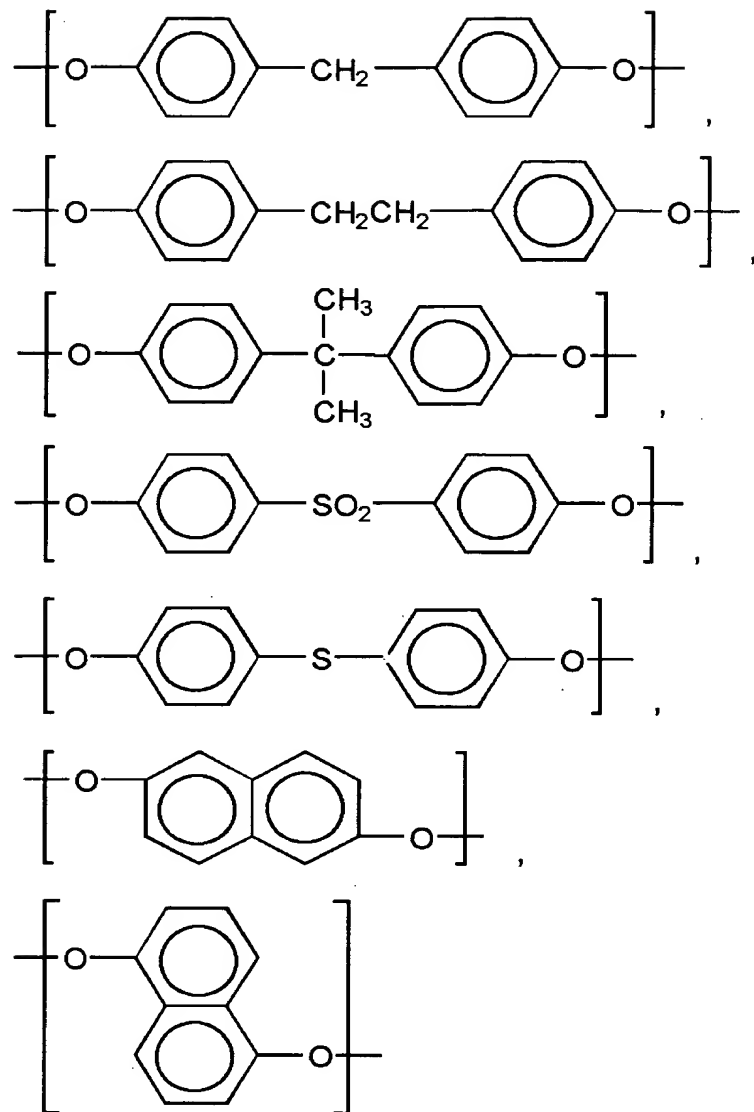


【 0 0 1 5 】

芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：

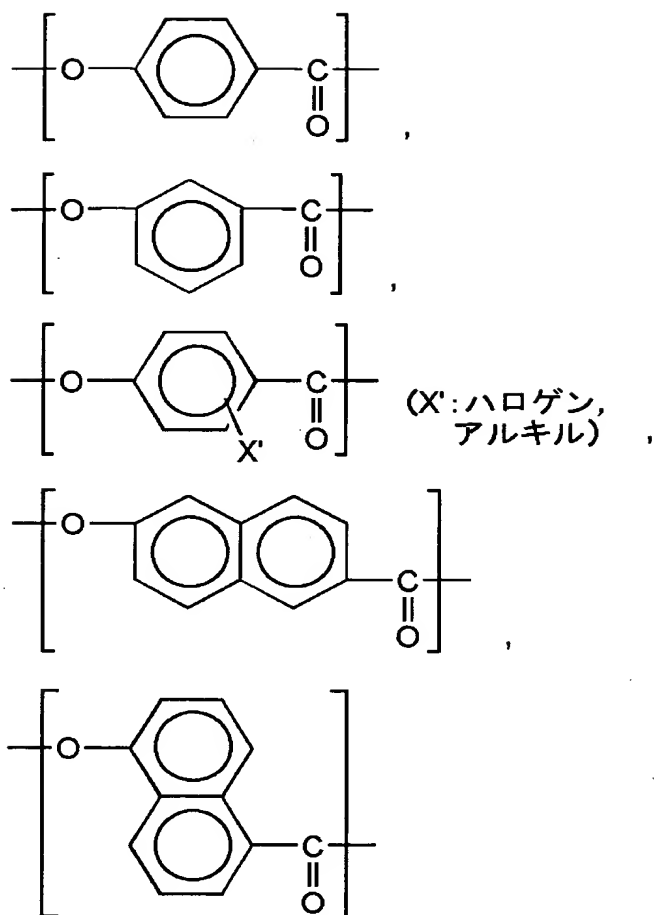


【 0 0 1 6 】



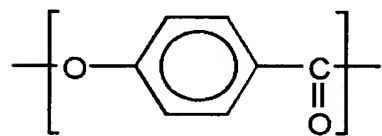
【 0 0 1 7 】

芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：



【 0 0 1 8 】

耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから、特に好ましい(a-1)液晶ポリエステルとしては、下記構造式で示される繰り返し構造単位を含むものが挙げられる。

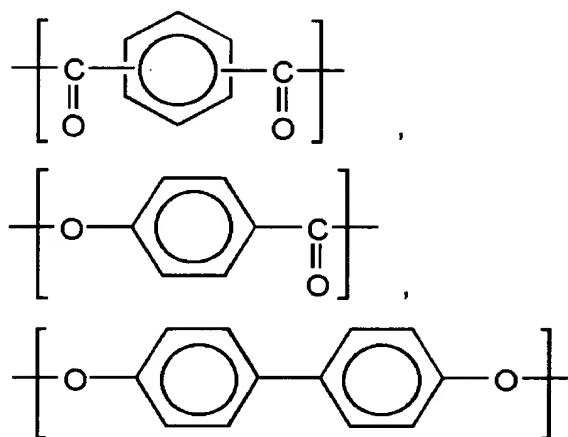


【 0 0 1 9 】

さらに好ましい(a-1)液晶ポリエステルとしては、該繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%以上含むものであり、下記(I)~(VI)で示される繰り返し構造単位の組合わせが好ましく挙げられる。

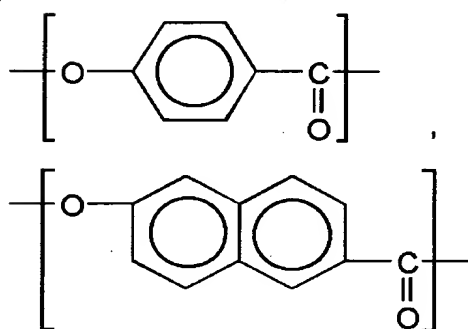
【0020】

(I)



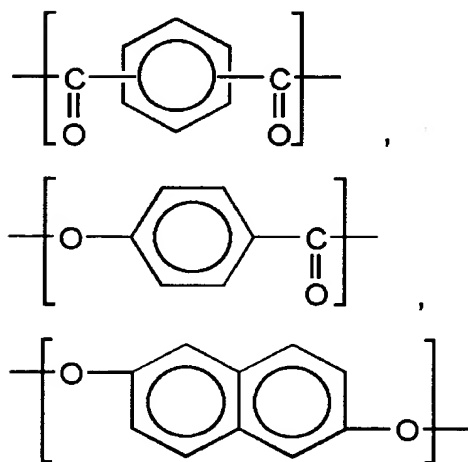
【0021】

(II)



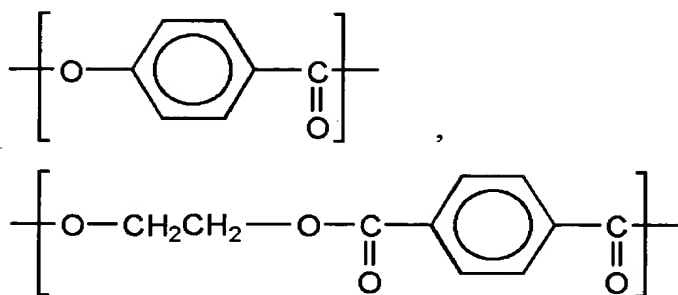
【0022】

(III)



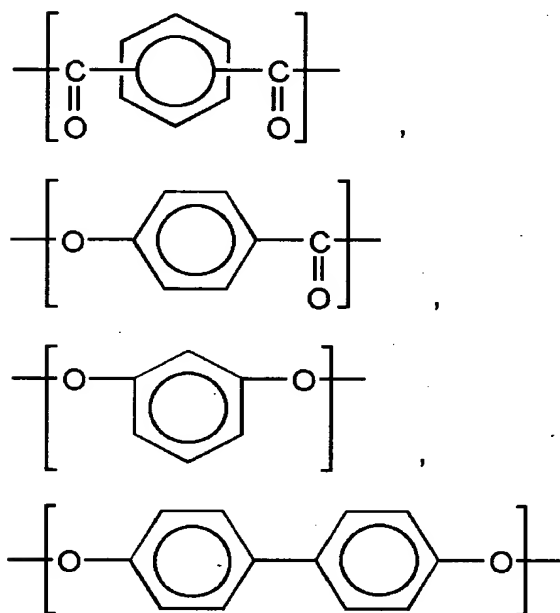
【 0 0 2 3 】

(IV)



【 0 0 2 4 】

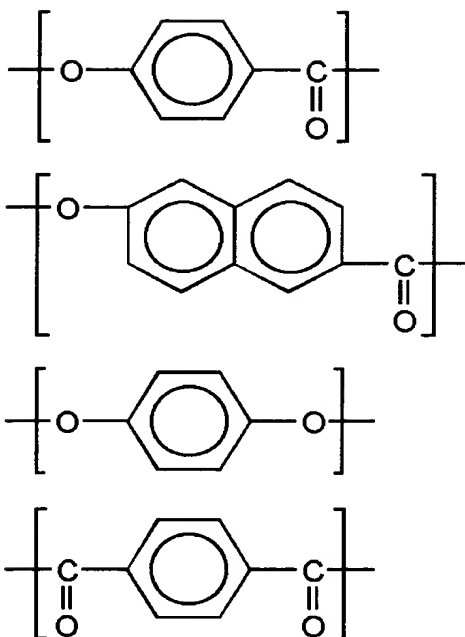
(V)





【 0 0 2 5 】

(VI)



【 0 0 2 6 】

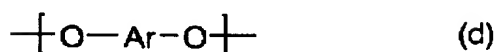
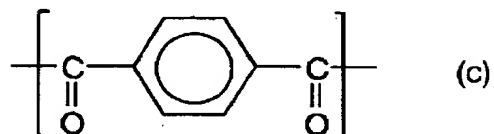
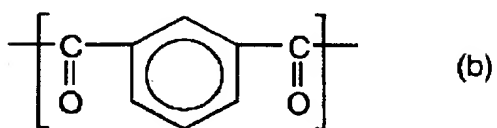
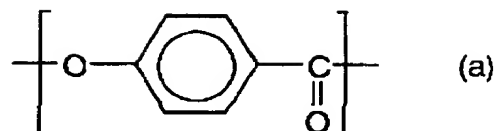
これらの中で好ましくは(I)、(II)または(IV)で示される組合せが挙げられ、さらに好ましくは(I)または(II)で示される組合せが挙げられる。

上記(I)～(VI)で示される液晶ポリエステルの製法としては、例えば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56-18016号公報、特開平2-51523号公報等に記載された方法等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

上記(a-1)液晶ポリエステルにおいて、高い耐熱性が要求される分野には、下記に示す、繰り返し単位(a)が30～80モル%、繰り返し単位(b)が0～10モル%、繰り返し単位(c)が10～25モル%、繰り返し単位(d)が10～35モル%からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。

【 0 0 2 8 】



(式中、Ar は 2 価の芳香族基である。)

【 0 0 2 9 】

本発明の積層体または容器として、環境問題の見地などから使用後の焼却などの廃棄の容易さが求められる分野には、ここまで挙げたそれぞれに要求される分野の好ましい組合わせの中で、(a-1)液晶ポリエステルとしては、特に炭素、水素、酸素のみの元素からなる組合わせによる液晶ポリエステルが特に好ましく使用される。

【 0 0 3 0 】

上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体の該官能基としては、液晶ポリエステルと反応性を有しておればよく、例えば、オキサゾリル基、エポキシ基、アミノ基等が挙げられ、エポキシ基を有することが好ましい。

エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては、例えば、グリシジル基が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジリエーテル単位を0.1～30質量%含有することが好ましい。

また、前記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としては、積層体の柔軟性等を向上させるために、ムーニー粘度が3～70のものが好ましく、3～30のものがさらに好ましく、4～25のものが特に好ましい。

ここで、ムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃ラージローターを用いて測定した値をいう。

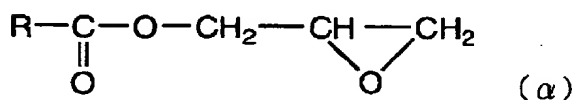
#### 【0032】

上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体において、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、共重合体の合成段階で、かかる官能基を有する単量体を共重合により導入する方法、共重合体にかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。

上記かかる官能基を有する単量体としては、中でもグリシジル基を有する単量体、具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジリエーテルが好ましく用いられる。

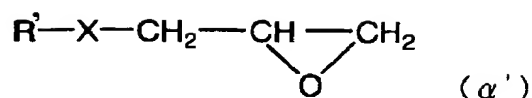
#### 【0033】

不飽和カルボン酸グリシジルエステルは、好ましくは下記式( $\alpha$ )で示される化合物等が挙げられる。

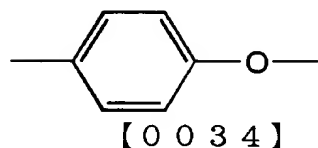


(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基を示す。)

また不飽和グリシジリエーテルとしては、好ましくは下記式( $\alpha'$ )で示される化合物が挙げられる。



(式中、R' はエチレン系不飽和結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素基を示し、X は  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  または下記構造の基を示す。)



上記式(α)で示される不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル等が挙げられる。

上記(α')で示される不飽和グリシジルエーテルとしては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が挙げられる。

#### 【0035】

上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としては、上述の官能基を有するゴムおよび／または熱可塑性樹脂も挙げられる。特に、本発明の積層体に、優れた熱安定性や柔軟性を付与することが可能であるゴムの使用が好ましい。

ここで、ゴムとは、新版高分子辞典(高分子学会編、1988年出版、朝倉書店)による室温にてゴム弾性を有する高分子物質に該当するものであり、例えば、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体(SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む)、グラフト共重合体等すべて含まれる)またはその水素添加物、イソブレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合

体ゴム、エチレンーブテン共重合体ゴム、エチレンープロピレンーstyレン共重合体ゴム、styレンーisopレン共重合体ゴム、styレンーブチレン共重合体、styレンーエチレンープロピレン共重合体ゴム、パーフルオロゴム、ふっ素ゴム、クロロプレングム、ブチルゴム、シリコーンゴム、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(例えば、ポリプロピレンオキシド等)、エピクロルヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステルーエチレン系共重合体が好ましく用いられ、(メタ)アクリル酸エステルーエチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。

これらのゴムよう物質は、いかなる製造法(例えば乳化重合法、溶液重合法等)、いかなる触媒(例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等)で調製されたものでもよい。

#### 【 0 0 3 6 】

上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としてのゴム様物質としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルーエチレンー(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴム等のエポキシ基を有するゴムが好ましく挙げられる。

前記(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールとから得られるエステルである。アルコールとしては、炭素原子数1~8のアルコールが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 3 7 】

前記エポキシ基を有するゴムの好ましい例としては、得られる積層体の熱安定性や機械的性質を向上させるために、(メタ)アクリル酸エステル単位40質量%を超え97質量%未満、さらに好ましくは45~70質量%、エチレン単位が3

質量%以上50質量%未満、さらに好ましくは10～49質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位および／または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30質量%、さらに好ましくは0.5～20質量%のものが挙げられる。

## 【0038】

上記ゴム様物質に、エポキシ基等の上記官能基を導入する方法は、特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、ゴムの合成段階で、かかる官能基を有する単量体を共重合により導入する方法、ゴムにかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。ゴムの共重合は、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合等によって製造できる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特公昭61-127709号公報等に記載された方法に基づいて、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500kg/cm<sup>2</sup>以上、温度40～300℃の条件等により行なうことができる。

## 【0039】

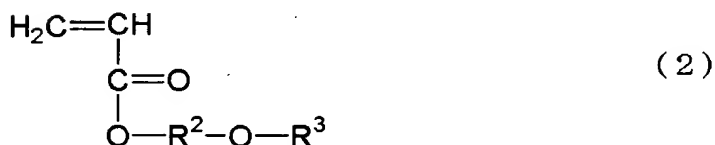
前記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としてのゴムとしては、他に、かかる官能基を有する、アクリルゴム、またはビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴム等も例示できる。

該アクリルゴムは、一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体を主成分とするアクリルゴムが好ましい。

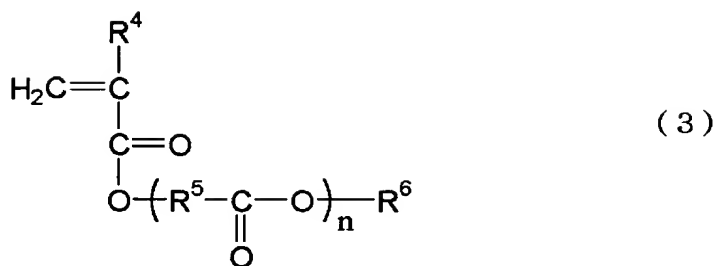
## 【0040】



## 【0041】



【0042】



【0043】

式(1)中、 $\text{R}^1$ は炭素原子数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す。式(2)中、 $\text{R}^2$ は炭素原子数1～12のアルキレン基、 $\text{R}^3$ は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。式(3)中、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^5$ は炭素原子数3～30のアルキレン基、 $\text{R}^6$ は炭素原子数1～20のアルキル基またはその誘導体を示し、 $n$ は1～20の整数を示す。

【0044】

上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、アクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレート等が挙げられる。

上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が挙げられる。

上記一般式(1)～(3)で表される化合物は、重合に際して1種または2種以上用いてアクリルゴムの主成分とすることができる。

【0045】

かかるアクリルゴムを製造する際の成分としては、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の他に、必要に応じて、これらと共重合可能な不飽和単量体を用いることもできる。

このような不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド

、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

## 【0046】

このようなアクリルゴムの好ましい構成成分比は、第一層の成形加工性や、得られる積層体の耐衝撃性等を良好にするために、上記一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体単位40.0～99.9質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジルエーテル単位0.1～30.0質量%、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の少なくとも一種と共重合可能な不飽和単量体単位0.0～30.0質量%となる割合が望ましい。

## 【0047】

上記アクリルゴムの製法は特に限定されず、例えば、特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、またはWO95/04764号明細書等に記載される周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合またはバルク重合する方法により製造できる。

## 【0048】

上記ビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとしては、ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とする構成単位と、共役ジエン化合物を主体とする構成単位とからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴム等が挙げられる。

このようなビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体またはその水添物は、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等に記載される周知の方法で製造できる。

## 【0049】

上記ビニル芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフ



タレン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。

上記共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ピレリレン、1, 3-ペンタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等が挙げられ、ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。

#### 【0050】

上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としてのゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。

上記(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジリエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物等を用いることで達成されるが、これらに限定されない。

#### 【0051】

前記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としての、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂としては、(a)エチレン単位が50~99質量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジリエーテル単位が0.1~30質量%、好ましくは0.5~20質量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0~50質量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体が挙げられる。

上記エチレン系不飽和エステル化合物(c)としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

#### 【0052】

上記エポキシ基含有エチレン共重合体としては、例えば、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸メチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸エチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位と酢酸ビニル単位とからなる共重合体

等が挙げられる。

該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス(以下、MFRということがある。このMFRはJIS K6760により、190℃、2.16kg荷重にて測定)は、好ましくは0.5～100g/10分、更に好ましくは2～50g/10分である。MFRはこの範囲外でもよいが、MFRが100g/10分を越えると樹脂組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では(A)成分との相溶性が劣り好ましくない。

該エポキシ基含有エチレン共重合体は、得られる積層体の機械的性質を向上させるために、曲げ剛性率が10～1300kg/cm<sup>2</sup>の範囲のものが好ましく、20～1100kg/cm<sup>2</sup>のものがさらに好ましい。

#### 【0053】

上記エポキシ基含有エチレン共重合体の調製方法は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンとをラジカル発生剤の存在下、500～4000気圧、100～300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高压ラジカル重合法等が挙げられる。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で溶融グラフト共重合させる方法等も挙げることができる。

#### 【0054】

上記の液晶ポリエステル樹脂組成物としては、上記の(a-1)液晶ポリエステルを連続相とし、上記の(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする樹脂組成物が好ましい。

(a-1)液晶ポリエステルが連続相でない場合には、該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなるフィルムのガスバリア性、耐熱性等が低下する場合がある。

このような液晶ポリエステル樹脂組成物においては、機構の詳細は不明ではあるが、該組成物の成分の間で反応が生起し、(a-1)液晶ポリエステルが連続相を形成すると共に(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体が微細分散し、そのために該組成物の成形性が向上し、該組成物を用いてなる第一層の性能が優れるものと考えられる。

#### 【0055】

上記液晶ポリエステル樹脂組成物の一実施態様としては、(a-1)液晶ポリエステル 56.0~99.9重量%、好ましくは65.0~99.9重量%、さらに好ましくは70~98重量%、並びに(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体 44.0~0.1重量%、好ましくは35.0~0.1重量%、さらに好ましくは30~2重量%を含有する樹脂組成物である。

(a-1)液晶ポリエステルが56.0重量%未満であると第一層のガスバリア性、耐熱性が低下する場合があります好ましくない。また(a-1)液晶ポリエステルが99.9重量%を超えると該組成物の成形加工性が低下する場合があります好ましくない。

#### 【0056】

上記液晶ポリエステル樹脂組成物の調製は、例えば、溶液状態で組成物の各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると溶融状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶融混練には一般に使用される一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。

溶融混練に際し、混練装置のシリンダー設定温度の好ましい範囲は液晶ポリエステルの種類にもよるが、混練装置樹脂吐出部での樹脂温は、用いる(a-1)液晶ポリエステルが光学的異方性を呈する温度域にあって、かつ400℃以下となる設定温度が好ましい。具体的には、混練装置樹脂吐出部での樹脂温が、用いる液晶ポリエステルの流動開始温度以上400℃以下となる設定温度が好ましい。

混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

#### 【0057】

本発明の積層体において、第一層は、所望により無機充填剤を含んでいても良く、例えば、上記液晶ポリエステル樹脂組成物中に配合して形成されたものであっても良い。このような無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ

繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

また、第一層を形成するにあたり、必要に応じて、有機充填剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、無機または有機系着色剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂等の離型改良剤、などの各種の添加剤を製造工程中またはその後の加工工程において添加することもできる。

#### 【 0 0 5 8 】

本発明の積層体において、第一層としては、例えば、上記液晶ポリエステル樹脂組成物を用いて得られるフィルムが採用できる。

このようなフィルムを得る方法としては、例えば、プレスで熱成形するプレス成形法、溶剤に溶かしてキャストした後に溶剤を除去してフィルムを得るキャスト成形法、Tダイから熔融樹脂を押出し巻き取るTダイ法、環状ダイスを設置した押出し機から熔融樹脂を円筒状に押出し、冷却し巻き取るインフレーション法、または射出成形法や上記各手法により得られたシートをさらに一軸延伸または二軸延伸する方法等によってもフィルムを得ることができる。

#### 【 0 0 5 9 】

Tダイ法では、Tダイから押出した熔融樹脂を巻き取り機方向(長手方向)に延伸しながら巻き取って得られる一軸延伸フィルム、または長手方向および長手方向と垂直方向(横手方向)に延伸しながら巻き取って得られる二軸延伸フィルムを作成することができる。

Tダイ法におけるTダイのスリット間隔は、0.2～2.0mmが好ましく、0.2～1.2mmがさらに好ましい。

一軸延伸フィルムのドラフト比は、1.1～45の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは10～40であり、特に好ましくは15～35である。

ここで、ドラフト比とは、Tダイスリットの断面積を長手方向に垂直な面のフィルム断面積で除した値をいう。ドラフト比が1.1未満であるとフィルム強度が不十分であり、ドラフト比が45を越すとフィルムの表面平滑性が不十分となる場合があり好ましくない。ドラフト比は押出機の設定条件、巻き取り速度等を制御して設定することができる。

#### 【 0 0 6 0 】

二軸延伸フィルムは、一軸延伸フィルムの成膜と同様のTダイを用いて液晶性ポリマーの溶融押出しを行い、Tダイから押出した溶融体シートを長手方向および横手方向に同時に延伸する方法(同時二軸延伸法)、またはTダイから押出した溶融体シートをまず長手方向に延伸し、ついでこの延伸シートを同一工程内で200～400℃の高温下でテンターより横手方向に延伸する方法(逐次二軸延伸法)等により得られる。

二軸延伸フィルムを得る際、その延伸比は長手方向に1.2～20倍、横手方向に1.2～20倍の範囲が好ましい。延伸比が上記範囲外であると、得られるフィルムの強度が不十分となったり、または均一な厚さのフィルムを得るのが困難となる場合があり好ましくない。

#### 【0061】

円筒形のダイから押出した溶融体シートをインフレーション法で成膜して得られる、インフレーションフィルム等もより好ましく用いられる。

インフレーション法では、環状スリットのダイを備えた溶融押出機に液晶ポリマーを供給し、押出機の環状スリットから上方または下方へ溶融樹脂を押出す。環状スリット間隔は通常0.1～5mm、好ましくは0.2～2mm、環状スリットの直径は通常20～1000mm、好ましくは25～600mmである。溶融押出しされた溶融樹脂フィルムを長手方向(MD)に延伸するとともに、この筒状フィルムの内側から空気または不活性ガス、例えば窒素ガス等を吹き込むことにより長手方向と直角な横手方向(TD)にフィルムを膨張延伸させることができる。

インフレーション法において、好ましいブロー比は1.5～10、好ましいMD延伸倍率は1.5～50である。ここで、ブロー比とは、ダイス口から吐出され膨張した後の溶融樹脂の直径を、環状スリットの直径で除した値をいう。又、MD延伸倍率とは、引取り速度をダイスからの樹脂吐出速度で除した値をいう。

インフレーション成膜時の設定条件が上記範囲外であると厚さが均一でしわの無い高強度の液晶ポリエステル樹脂組成物のフィルムを得ることが困難となる場合があり好ましくない。

膨張させたフィルムは通常、その円周を空冷または水冷させた後、ニップロー

ルを通過させて引き取る。

インフレーション成膜に際しては液晶ポリエステル樹脂組成物の組成に応じて、筒状の溶融体フィルムが均一な厚さで表面平滑な状態に膨張するような条件を選択することができる。

#### 【 0 0 6 2 】

上記第一層の厚みに特に制限はないが、包装材料用積層フィルムとして使用するには  $1\ \mu\text{m}$  以上  $20\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$  以上  $15\ \mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。第一層の厚さが  $1\ \mu\text{m}$  未満では、積層フィルムにおける、液晶性ポリマー層のガスバリア性等の効果が不十分となることがあり、 $20\ \mu\text{m}$  を超えると柔軟性が損なわれ、得られる積層フィルムを屈曲すると第一層にピンホール等が生じ、結果としてガスバリア性が損なわれることがあるため好ましくない。

また、多層成形による容器として使用する際には、上記第一層の厚みとしては  $1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \text{mm}$  以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$  以上  $2\ \text{mm}$  以下がさらに好ましい。該厚みが  $1\ \mu\text{m}$  未満であると多層成形容器における、液晶性ポリマー層のガスバリア性等の効果が不十分となることがあり、 $10\ \text{mm}$  を超えると多層成形時の成形性が損なわれる場合があり好ましくない。

#### 【 0 0 6 3 】

上記Tダイ法、インフレーション法における押出し機シリンダー設定温度の好ましい範囲は、液晶ポリエステルの種類にもよるが、押出し機樹脂吐出部での樹脂温が、用いる液晶ポリエステルが光学的異方性を呈する温度域にあって、かつ  $400^{\circ}\text{C}$  以下となる設定温度が好ましい。具体的には、押出し機樹脂吐出部での樹脂温が、用いる液晶ポリエステルの流動開始温度以上  $400^{\circ}\text{C}$  以下となる設定温度が好ましい。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明の積層体において、第二層に含有される、エチレンービニルエステル共重合体けん化物（以下、EVOHと略すことがある）においては、ビニルエステルモノマー単位としては酢酸ビニルモノマー単位が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 6 5 】

EVOHは、ビニルエステルモノマー単位のけん化率が80%以上であること

が好ましい。80%未満であるとガスバリア性および熱安定性が低下することがある。

#### 【0066】

EVOHは、エチレンとビニルエステルとの組成比としては、エチレン単位を20～60モル%含有していることが好ましい。エチレン単位が20モル%未満であると、重合体組成物の溶融成形性が不良になり、一方60モル%を超えるとガスバリア性が低下することがある。

#### 【0067】

EVOHは、本発明の目的が阻害されない範囲（一般に10モル%以下の割合）で他の共重合性モノマーから誘導された単位を有してもよく、そのようなモノマーの例としては、トリアリルシアヌレート、トリアリツイソシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等の多官能性（メタ）アクリル系化合物などを挙げるができる。多官能性モノマーは通常の共重合またはグラフト重合などの任意の形態でEVOH中に共重合させておくことができる。多官能性モノマーを共重合させておく場合には、その割合を0.002～0.2モル%程度にしておくのが好ましい。

#### 【0068】

本発明の積層体においては、上記第一層の一方の面に第二層を備えておればよく、第二層の両面に、第一層を備えておればさらに好ましい。第一層の他方の面に、第一層を保護するための、熱可塑性樹脂層等の第三層が積層されていても良い。

また、上記第二層は、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含んでいれば良く、他に、熱可塑性樹脂をを含んでいても良い。また、上記第二層は、エチレンービニルエステル共重合体けん化物からなる層を含んでいれば良く、他に、熱可塑性樹脂からなる層を含んでいても良い。

このような第二層や第三層に用いることができる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、アイオノマー、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメチ

ルメタアクリレート共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、接着性ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエステル、フッ素樹脂、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルフォン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、アクリル樹脂等が挙げられる。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリスチレン、アイオノマーまたはポリ塩化ビニル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 6 9 】

ここで、ポリエチレンは、ポリエチレンの結晶構造を有するエチレン系のポリマーであり、例えば、エチレンと他のモノマーとの共重合体をも含み、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)と称されるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体などを含む。また、ここで、ポリプロピレンは、ポリプロピレンの結晶構造を有するプロピレン系のポリマーであり、一般に使用されるプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体等(これらはエチレンや1-ブテン等との共重合体である)を含む。

## 【 0 0 7 0 】

本発明の積層体においては、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層と、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層とが、接着剤を介さずに積層されていてもよい。具体的には、第一層と第二層とが熱圧着されてなるものや、たとえば、第一層に第二層を溶融ラミされてなるもの、第一層と第二層を共に溶融押出ししてなるものなどが挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

本発明の積層体においては、接着層を介して、第一層と第二層とが積層されてなることが好ましい。

このような態様は、例えば、接着層を形成する接着剤を溶液として、第二層の表面に塗布し、溶媒を揮発させた後、第一層を貼り合わせるドライラミネーショ



ン法；接着機能を有する樹脂をTダイから熔融状態で押し出し、第一層と、第二層とで挟み込んで貼り合わせる押し出し(熔融)ラミネーション法；第一層と第二層における各々の基材を環状ダイスまたはTダイを設置した押し出し機に投入し、熔融状態で多層構造を形成させる共押し出しラミネーション法等により実現させることができる。

## 【0072】

本発明の積層体において、第一層、第二層等の各基材を接着させるための接着剤としては、各基材に接着性を有するものであれば良く、例えば、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、酢酸ビニル樹脂系溶剤型接着剤、合成ゴム系溶剤型接着剤、天然ゴム系溶剤型接着剤、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン型接着剤、酢酸ビニル共重合樹脂系エマルジョン型接着剤、EVA樹脂系エマルジョン型接着剤、アクリル樹脂系エマルジョン型接着剤、水性高分子ーイソシアネート系接着剤、合成ゴム系ラテックス型接着剤、EVA樹脂系ホットメルト型接着剤、無水マレイン酸基含有ポリオレフィン系ホットメルト型接着剤、エポキシ系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、アクリル樹脂系感圧型接着剤、ゴム系感圧型接着剤、シリコーン系接着剤等が挙げられる。好ましくは、ポリウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、無水マレイン酸基含有ポリオレフィン系ホットメルト型接着剤、またはシリコーン系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

特に、上記接着層を形成する接着剤としては、ポリウレタン系接着剤および／またはエポキシ系接着剤等が好ましく挙げられる。

## 【0073】

本発明の積層体において、第一層の表面や第二層の表面等は、接着性をさらに強化する等のために、表面処理を施すことができる。

該表面処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、サンドブラスト処理、紫外線処理、赤外線処理、スパッタリング処理、溶剤処理、研磨処理等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0074】

また、本発明の積層体において、第一層に対して良好な接着性を示す接着層を第一層の表面に設け、第二層に対して良好な接着性を示す接着層を第二層の表面に設け、それぞれの接着層を接着させて、第一層と第二層とを積層することができる。さらに、それぞれの接着層に良好な接着性を示す第三の接着層を介在させて接着させて、第一層と第二層とを積層することができる。

これら二種または三種の接着層に用いられる接着剤としては、前記と同様の、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、酢酸ビニル樹脂系溶剤型接着剤、合成ゴム系溶剤型接着剤、天然ゴム系溶剤型接着剤、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン型接着剤、酢酸ビニル共重合樹脂系エマルジョン型接着剤、EVA樹脂系エマルジョン型接着剤、アクリル樹脂系エマルジョン型接着剤、水性高分子ーイソシアネート系接着剤、合成ゴム系ラテックス型接着剤、EVA樹脂系ホットメルト型接着剤、無水マレイン酸基含有ポリオレフィン系ホットメルト型接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、アクリル樹脂系感圧型接着剤、ゴム系感圧型接着剤、シリコーン系接着剤等が挙げられ、好ましくはポリウレタン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、無水マレイン酸基含有ポリオレフィン系ホットメルト型接着剤、またはシリコーン系接着剤が挙げられる。この接着層の積層方法としては、上記と同じく公知の方法を用いることができる。

#### 【 0 0 7 5 】

本発明の包装材料用積層フィルムは、上述の本発明の積層体を用いてなることを特徴とし、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明の容器は、上述の本発明の積層体を用いてなる容器であり、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $10\text{mm}$ 以下であることが好ましく、公知の成形方法により成形される。

本発明の包装材料用積層フィルムまたは容器に用いる積層体には、必要に応じて例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、無機もしくは有機充填剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、無機もしくは有機系着色剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、またはフッ素樹脂に代表される離型改良

剤など、各種の添加剤を添加することができる。

#### 【0076】

本発明の容器の形態は特に制限はないが、好ましくは、袋、スタンディングパウチ、バッグインドラム、レトルト容器、深絞り容器またはカート缶等が挙げられる。更に具体的には、例えば、三方シール包装袋、四方シール包装袋、ピロール包装袋、ガゼット付包装袋、スタンディングパウチ等の形態が挙げられる。製袋方法は、特に制限はなく、各種市販製袋機を用いて公知の方法により行なうことができる。

#### 【0077】

本発明の容器の内容物について特に制限は無いが、湿度を保持したい場合や香気成分を保持したい場合、酸素や水蒸気等による酸化劣化を防止したい内容物等に好適に用いられる。例えばカツオ節やのり等の乾物、調理済みカレーや漬物等の食品、香水やタバコ等の嗜好品、染料や油脂、樹脂類等に好適に用いられる。

#### 【0078】

#### 【実施例】

以下、製造例、実施例および比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されることはない。

#### 製造例 1

#### (a-1) 液晶ポリエステルの製造

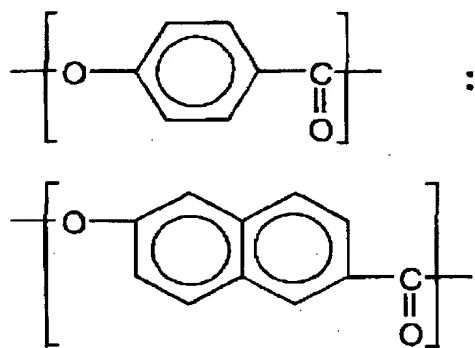
p-ヒドロキシ安息香酸 16.6 kg (12.1 モル) と 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 8.4 kg (4.5 モル) および無水酢酸 18.6 kg (18.2 モル) を櫛型攪拌翼付きの重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し、320℃で1時間、そしてさらに2.0 torrの減圧下に320℃で1時間重合させた。この間に、副生する酢酸を系外へ留出し続けた。その後、系を除々に冷却し、180℃で得られたポリマーを系外へ取出した。

得られたポリマーを細川ミクロン（株）製のハンマーミルで粉碎し、2.5 mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に240℃で5時間処理することによって、流動温度が270℃の粒子状の下記の繰り返し単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。

ここで、流動温度とは、島津社製高化式フローテスターCFT-500型を用いて、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を、荷重100kgf/cm<sup>2</sup>のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すときに、熔融粘度が48000ポイズを示す温度のことをいう。

以下得られた全芳香族ポリエステルを(a-1)と略記する。このサンプルを偏光顕微鏡(直交ニコル)下で観察した所、カバーガラス加圧下、280℃以上で光学的異方性が観察され、液晶ポリマーであることがわかった。

【0079】



= 73:27

【0080】

### 製造例 2

#### (a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体(ゴム)の製造

特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、アクリル酸メチル/エチレン/グリシジルメタクリレート=59.0/38.7/2.3(重量比)、ムーニー粘度=15、結晶の融解熱量<1J/gのゴムを得た。以下このゴムを(a-2)と略記する。

ここでムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃、ラージローターを用いて測定した値である。また結晶の融解熱量は、DSCを使用し、試料を-150℃~100℃まで20℃/分で昇温して求めた。

【0081】

### 製造例 3

#### 第一層を形成するフィルムの作製

製造例 1 で製造した (a-1) 96.5 質量% および製造例 2 で製造した (a-2) を 3.5 質量% となるようにヘンシェルミキサーで混合した。次いで、日本製鋼(株)製 TEX-30 型二軸押出機を用いてシリンダー設定温度 340℃、スクリー回転数 200 rpm で熔融混練を行ってペレットを得た。得られたペレットは加圧下で 280℃ 以上で光学的異方性を示した。該ペレットの流動開始温度は 260℃ であった。

次に、得られたペレットを、円筒ダイを備えた 60 mm  $\phi$  の単軸押出機に供給して、シリンダー設定温度 280℃、スクリー回転数 60 rpm で熔融混練し、直径 70 mm、リップ間隔 1.0 mm、ダイ設定温度 280℃ の円筒ダイから上方へ熔融樹脂を押出し、その際この筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入して筒状フィルムを膨張させ、続いて冷却させた後、ニップロールに通して引取り、第一層としての液晶ポリマーを含むフィルムを得た。

この際フィルム MD 方向の延伸倍率（引き取り速度／円筒ダイスからの樹脂吐出速度）を 38.7、ブロー比（膨張した筒状フィルムの直径／ダイスの直径）を 3.8 としたフィルムの厚さは 7  $\mu$ m であった。以下、このフィルムを A-1 と略記する。

【0082】

#### 実施例 1～20、比較例 1～4 および参考例 1～20

第一層の基材として、製造例 3 で製造した A-1 を用い、第二層の基材として、商品名「エバール CR15」、「エバール F20」、「エバール E20」、「エバール XL12」（いずれもクラレ(株)製、数字は厚み（単位  $\mu$ m）を表わす）のエチレンービニルアルコール共重合体または商品名「ハーデン N1102」（東洋紡績(株)製）のナイロン（Ny）フィルム（厚さ 15  $\mu$ m）、商品名「E5102」（東洋紡績(株)製）の PET フィルム（厚さ 12  $\mu$ m）、商品名「アロマー U」（タマポリ(株)製）の LLDPE フィルム（厚さ 85  $\mu$ m）を用い、公知のドライラミネート法を用いて積層体を作製した。

即ち、接着剤溶液をバーコーターにて基材に塗布し、溶媒を揮発させた後に相手基材と貼り合わせ、80℃にて熱ロールプレスした後、40℃で48時間養生させて積層体を得た。積層体の構造を表 1 に示す。尚、表 1 中の括弧内は各層の

厚さ( $\mu\text{m}$ )を示し、「/」は接着層を示す。

実施例 1 ～ 2 0 および比較例 1 ～ 4 における各基材の接着には、武田薬品工業(株)製のポリウレタン系接着剤、商品名 A 3 8 5 (主剤)と A 5 0 (硬化剤)を 6 対 1 の割合で混合したものをを用いた。これらの接着層の厚さは乾燥状態で  $3\mu\text{m}$  とした。

【 0 0 8 3 】

作製した各々の積層体について以下に示す測定を行なった。結果を表 1 に示す。また、参考例として、各々の積層体を構成する基材について同様の測定を行なった結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

酸素透過度 (O T R) 測定

J I S K 7 1 2 6 (等圧法)に従って、酸素透過度測定装置 (O X - T R A N 1 0 / 5 0 A、M O C O N 社製)を用い、テストガスは酸素 9 9 . 9 9 %、キャリアガスは窒素 9 8 % 水素 2 %、温度 2 3  $^{\circ}\text{C}$  の条件で測定した。単位は  $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$  である。

【 0 0 8 5 】

【表 1】

	積層体構成	窒素RH(%) * 1)	酸素RH(%) * 2)	実測OTR値 (cc/m <sup>2</sup> ・atm・day)	理論OTR値* 3) (cc/m <sup>2</sup> ・atm・day)	引用した参考例 番号* 4)
実施例 1	IA-IL CR15(15)/A-1(7)	62	64	0.7	1.1	1と5
実施例 2	IA-IL CR15(15)/A-1(7)	62	91	0.8	1.8	2と6
実施例 3	IA-IL CR15(15)/A-1(7)	88	63	0.9	2.1	3と7
実施例 4	IA-IL CR15(15)/A-1(7)	90	91	1.7	2.4	4と8
実施例 5	IA-IL F20(20)/A-1(7)	60	65	0.1	0.2	1と9
実施例 6	IA-IL F20(20)/A-1(7)	61	91	0.1	1.0	2と10
実施例 7	IA-IL F20(20)/A-1(7)	89	65	0.0	1.1	3と11
実施例 8	IA-IL F20(20)/A-1(7)	92	94	1.3	2.0	4と12
実施例 9	IA-IL E20(20)/A-1(7)	60	65	0.6	1.0	1と13
実施例 10	IA-IL E20(20)/A-1(7)	60	91	0.6	1.5	2と14
実施例 11	IA-IL E20(20)/A-1(7)	93	65	0.8	1.5	3と15
実施例 12	IA-IL E20(20)/A-1(7)	93	94	1.6	2.0	4と16
実施例 13	IA-IL XL12(12)/A-1(7)	60	65	0.2	0.3	1と17
実施例 14	IA-IL XL12(12)/A-1(7)	61	91	0.2	0.9	2と18
実施例 15	IA-IL XL12(12)/A-1(7)	89	65	0.2	1.0	3と19
実施例 16	IA-IL XL12(12)/A-1(7)	93	94	0.9	1.6	4と20
実施例 17	A-1(7)/IA-IL CR15(15)/A-1(7)	92	94	0.3	1.2	4と8
実施例 18	A-1(7)/IA-IL F20(20)/A-1(7)	91	93	0.0	1.1	4と12
実施例 19	A-1(7)/IA-IL E20(20)/A-1(7)	92	94	0.3	1.1	4と16
実施例 20	A-1(7)/IA-IL XL12(12)/A-1(7)	91	93	0.1	1.0	4と20
比較例 1	IA-IL CR15(15)/IA-IL CR15(15)	93	91	25.2	21.7	8
比較例 2	IA-IL CR15(15)/Ny(15)	93	91	26.1	29.9	8と21
比較例 3	IA-IL CR15(15)/LLDPE(85)	90	93	11.6	42.5	8と22
比較例 4	IA-IL CR15(15)/PET(12)	90	93	12.4	29.1	8と23

\* 1) 窒素RH: 積層体構成に記載の構成フィルムのうち、最も左側に記載の構成フィルムに接する、窒素雰囲気下の相対湿度。

\* 2) 酸素RH: 積層体構成に記載の構成フィルムのうち、最も右側に記載の構成フィルムに接する、酸素雰囲気下の相対湿度。

\* 3) 理論OTR値: \* 4) に示すOTR(酸素透過度)値を基に算出したOTR値。(積層体のOTR)=(基材のOTR値の逆数の和)の逆数。

\* 4) 引用した参考例番号: 表2中の参考例番号。

【0086】

【表 2】

		厚み ( $\mu\text{m}$ )	窒素RH (%)	酸素RH (%)	実測OTR値 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ )
参考例1	A-1	7	60	64	2.7
参考例2	A-1	7	60	85	2.6
参考例3	A-1	7	93	65	2.5
参考例4	A-1	7	93	94	2.5
参考例5	IA'-IL CR15	15	62	64	2.0
参考例6	IA'-IL CR15	15	62	82	6.3
参考例7	IA'-IL CR15	15	90	83	11.4
参考例8	IA'-IL CR15	15	90	90	43.3
参考例9	IA'-IL F20	20	60	65	0.2
参考例10	IA'-IL F20	20	60	85	1.6
参考例11	IA'-IL F20	20	93	74	1.8
参考例12	IA'-IL F20	20	93	95	9.1
参考例13	IA'-IL E20	20	60	64	1.5
参考例14	IA'-IL E20	20	60	85	3.4
参考例15	IA'-IL E20	20	93	68	3.9
参考例16	IA'-IL E20	20	93	94	8.6
参考例17	IA'-IL XL12	12	60	65	0.3
参考例18	IA'-IL XL12	12	60	84	1.3
参考例19	IA'-IL XL12	12	93	74	1.6
参考例20	IA'-IL XL12	12	93	95	4.7
参考例21	Ny	15	90	88	96.6
参考例22	LLDPE	85	87	92	2421.8
参考例23	PET	12	87	92	93.0



【 0 0 8 7 】

【発明の効果】

本発明の積層体は、液晶ポリマー層からなる第一層と、エチレンービニルエステル共重合体けん化物層を含む第二層とを備えるため、高湿度下においても酸素バリア性に代表される高度なガスバリア性等に優れる。また、本発明の包装材料用積層フィルムおよび容器は、該積層体を用いるので、高湿度下においても高度なガスバリア性等に優れ、産業界での広範囲における使用が期待できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高湿度下においても高いガスバリア性を有し、かつ樹脂を用いてなる成形品の中では最高レベルのガスバリア性を有する積層体、および該積層体を用いてなる容器を提供する。

【解決手段】 〔１〕 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーからなる第一層と、エチレンービニルエステル共重合体けん化物を含む第二層とを含む積層体。

〔２〕 接着層を介して、第一層と第二層とが積層されてなる〔１〕に記載の積層体。

〔３〕 上記積層体を用いてなる容器。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社